

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-075998
 (43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.
 G03F 7/004
 G03F 7/039
 G03F 7/38
 H01L 21/027

(21)Application number : 2002-100944 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
 (22)Date of filing : 03.04.2002 (72)Inventor : ENDO MASATAKA
 SASAKO MASARU

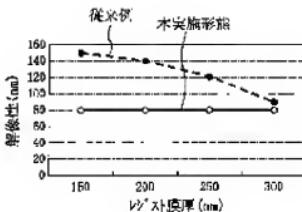
(30)Priority
 Priority number : 2001189262 Priority date : 22.06.2001 Priority country : JP

(54) PATTERN FORMATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pattern formation method by which lowering of contrast is solubility can be prevented and lowering of resolution can be suppressed even when the thickness of a resist film is made smaller than 250 nm.

SOLUTION: A resist film 11 having ≤ 250 nm thickness and comprising a chemical amplification type positive resist material comprising a base polymer having solubility in an alkaline developing solution varied by the action of an acid and an acid generator in which at least one electron withdrawing group has been introduced into the meta-positions of an aromatic ring constituting a counter anion and which generates the acid when irradiated with energy beams is formed on a semiconductor substrate 10. The resist film 11 is patternwise exposed by selective irradiation with electron beams 12 through a mask 13 and the patternwise exposed resist film 11 is developed to form the objective resist pattern 15.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-75998

(P2003-75998A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(51) Int.Cl.⁷
 G 0 3 F 7/004
 7/039
 7/38
 H 0 1 L 21/027

識別記号
 5 0 3
 6 0 1
 5 1 1

F I
 G 0 3 F 7/004
 7/039
 7/38
 H 0 1 L 21/30

テ-マ-ジ-⁷ (参考)
 5 0 3 A 2 H 0 2 5
 6 0 1 2 H 0 9 6
 5 1 1
 5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数13 O L (全30頁)

(21)出願番号 特願2002-100944(P2002-100944)
 (22)出願日 平成14年4月3日(2002.4.3)
 (31)優先権主張番号 特願2001-189262(P2001-189262)
 (32)優先日 平成13年6月22日(2001.6.22)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (72)発明者 遠藤 政季
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72)発明者 篠子 燕
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (74)代理人 100077931
 弁理士 前田 弘 (外7名)

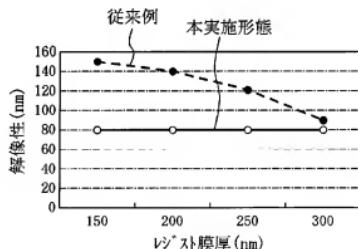
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 レジスト膜の厚さを250nmよりも薄くしても、溶解性のコントラストが低下しないようにして、解像度の低下を抑制できるパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリ性現像液に対する溶解性が変化するベースポリマーと、カウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されておりエネルギービームが照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するボジ型の化学增幅型レジスト材料により、250nm以下の膜厚を持つレジスト膜11を半導体基板10の上に形成する。レジスト膜11に対して、電子線12をマスク13を介して選択的に照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜11を現像してレジストパターン15を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の作用によりアルカリ性現像液に対する溶解性が変化するベースポリマーと、カウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されておりエネルギーービームが照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するボジ型の化学增幅型レジスト材料によりなり、2.5 nm以下の膜厚を持つレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して、電子線又は1 nm帯～30 nm帯の波長を持つ極紫外線を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

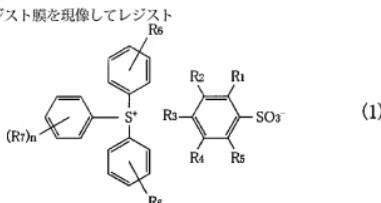
パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジスト

パターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 前記レジスト膜に対してパターン露光を行なう工程と前記レジスト膜を現像する工程との間に、前記レジスト膜に対して120℃以上且つ150℃以下の温度下でポストペークを行なう工程を備えていることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項3】 前記酸発生剤は一般式(1)で表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【化1】



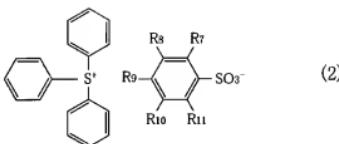
(一般式(1)において、R₂及びR₄は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、二トロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₂及びR₄のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₁、R₃及びR₅は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子であり、R₆及びR₇は、同種又は異種であって、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数である。)

【請求項4】 前記一般式(1)において、R₆は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₇は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であることを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【請求項5】 前記一般式(1)で表わされる化合物のカウンターアニオンは、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフォルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフォルオロメチルベンゼンスルホネートであることを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【請求項6】 前記酸発生剤は、一般式(2)で表わされる化合物をさらに含むことを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【化2】



(一般式(2)において、R₈及びR₁₀は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、二トロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₈及びR₁₀のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₇、R₉及びR₁₁は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子である。)

【請求項7】 一般式(2)で表わされる化合物のカウンターアニオンは、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフォルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフォルオロメチルベンゼンスルホネートであることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

【請求項8】 一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重量割合は、2.0以下で且つ0.2以上であることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

【請求項9】 一般式(1)で表わされる化合物は、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネートであり、

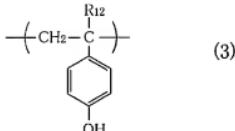
一般式(2)で表わされる化合物は、トリフェニルスルホ

ナミウムベンタフルオロベンゼンスルホネートである。

ニウムパンタフルオロベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム-3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

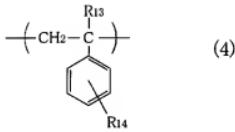
【請求項10】 前記ベースポリマーは、一般式(3)で表わされる第1のモノマーユニットと、一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニットと、一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニットとを含むことを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【化3】



(一般式(3)において、R₁₂は水素原子又はメチル基である。)

【化4】



(一般式(6)において、R₁₂は水素原子又はメチル基であり、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基であり、k、l及びmは、いずれも正の整数であって、0.25≥1/(k+l+m)≥0.10及び0.20≥m/(k+l+m)≥0.07を満たす。)

【請求項13】 前記ベースポリマーの重量平均分子量は5,000以上で且つ20,000以下であると共に、前記ベースポリマーの分散度は1.0以上で且つ2.5以下であることを特徴とする請求項10に記載のパターン形成方法。

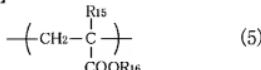
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体集積回路装置等の製造工程で用いられるパターン形成方法に関し、特に、化学增幅型のポジ型レジスト材料よりなるレジスト膜に対して、電子線又は1nm帯～30nm帯の波長を

(一般式(4)において、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である。)

【化5】

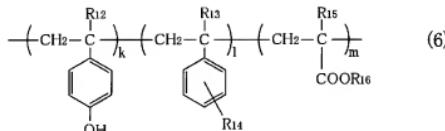


(一般式(5)において、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基である。)

【請求項11】 前記一般式(5)におけるR₁₆は、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基又は4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項10に記載のパターン形成方法。

【請求項12】 前記ベースポリマーは、一般式(6)で表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【化6】



持つ極紫外線を選択的に照射してレジストパターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路の高密度化及び高集積化に伴って、フォトリソグラフィに用いられる露光光の波長はますます短波長化され、最近では、遠紫外線光（波長：300nm帯以下）及びKrFエキシマーレーザ光（波長：248nm帯）が実用化され、ArFエキシマーレーザ光（波長：193nm帯）も実用に近づきつつある。しかし、これらの露光光は、解像性能の問題によりデザインルールが100nm以下である超微細加工には使用できない。

【0003】 そこで、超微細加工に適用できる露光光としてF₂エキシマーレーザ光（157nm帯）又は電子線を用いるフォトリソグラフィが検討されているが、F₂エキシマーレーザ光及び電子線に適したレジスト材料としては適当なものは未だ見出されていない。

【0004】 電子線用のレジストとしては、主鎖切断型のレジスト組成物（例えば、特開平1-163738号公報等）

がマスク作製等に使用されているが、これは、感度が低すぎること及び解像性が不足していること等の理由により、半導体素子作製を目的とした超微細加工には用いられない。

【0005】そこで、これらの課題を克服する目的で、エネルギービームの照射により発生した酸の触媒作用を利用して化学增幅型レジスト材料が検討されており、多くの報告例があるが、これらはいずれも実用において多くの課題を抱えている。

【0006】例えば、特開平7-209868号公報、特開平11-305440号公報及び特開2000-66401号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／スチレン／アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム パーフォロブタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、特開平7-261377号公報及び特開平8-179500号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／スチレン／アクリル酸tert-ブチル)とボリ(ヒドロキシチレン／アクリル酸tert-ブチル)との混合ポリマーと、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらのレジスト材料においては、エネルギービームの照射により発生するトリフルオロメタンスルホン酸は、揮発性が高いと共に移動し易い。このため、電子線を利用する場合のように高真空状態が長く続く条件下では、露光工程から加熱工程までの間に酸が揮発したり又は移動したりしてしまうので、良好な超微細パターンを形成できない。

【0007】例えば、特開2000-66382号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／スチレン／アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これは、エネルギービームの照射により発生するp-トルエンスルホン酸の酸性度が弱いため、感度が低すぎて使用できない。

【0008】例えば、特開平8-146610号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／メタクリル酸tert-アミル)とトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、H.Ito等、J.Photosens.Sci.Techmol., 1997年, 10巻(3号), 397-408頁、H.Ito等、J.Photosens.Sci.Techmol., 1996年, 9巻(4号), 557-572頁、特開平7-261377号公報及び特開平8-179500号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらは、エネルギービームの照射により発生するトリフルオロメタンスルホン酸の揮発性及び移動性に起因して、良好な超微細パターンを形成することができない。また、パターンが形成できても、ポリマーのドライイッティング耐性が低すぎるため、実用には使用できない。

【0009】例えば、特開平11-305440号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／スチレン／アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム パーフォロブタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、また、特開2000-66382号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／スチレン／アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム パーフォロブタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらは、エネルギービームの照射により発生するパーフォロブタンスルホン酸等のパーフォロアルカンスルホン酸は酸性度が不足しているため、感度が低いと共に溶解阻害性が強過ぎるので、バターン形状が不良である等の問題を抱えている。

【0010】例えば、特開平7-209868号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／スチレン／アクリル酸tert-ブチル)とN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミドとを組合せたレジスト材料が提案され、また、H.Ito等、ACS.Symp.Ser., 1995年, 614巻(Microelectronics Technology), 21-34頁、H.Ito等、J.Photosens.Sci.Techmol., 1996年, 9巻(4号), 557-572頁等では、ボリ(ヒドロキシチレン／アクリル酸tert-ブチル)と、N-カンファースルホニルオキシナフタルイミド又はN-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシミドとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらのレジスト材料で利用されるトリフルオロメタンスルホン酸は、前述と同様な課題を有しているので、超微細加工には使用できない。また、カンファースルホン酸も、酸性度が弱いために、レジスト材料の感度が不足するので使用できない。

【0011】例えば、特開平11-167200号公報及び欧州公開特許第813113号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／スチレン／アクリル酸tert-ブチル)とジ-(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、特開平11-305441号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／スチレン／アクリル酸tert-ブチル)とジ-(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフォロブタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、特開2000-89453号公報等では、ボリ(ヒドロキシチレン／アクリル酸tert-ブチル)とジ-(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらは、ヨードニウム塩を使用しているため、溶解阻害効果が乏しいので、コントラストが不良であること、感度が低いこと及び解像性が不良であること等の問題を抱えているので、超微細加工では使用できない。

【0012】例えば、特開2000-187330号公報等では、ボリ(p-1-tert-ブトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)と4-ブロキシエニルジフェニルスルホ

ニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、また、特開平9-160246号公報等では、ポリ(p-1-エトキシエトキシシスチレン/ p-ヒドロキシシスチレン/ p-tert-ブトキシシスチレン)と、ジフェニル-4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム p-トルエンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、また、特開平9-211866号公報等では、ポリ(p-1-メトキシプロポキシシスチレン/ p-ヒドロキシシスチレン/ p-tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン)と、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、非環状のアセタール基を酸不安定基として含有するポリマーは、放射線照射時に分解により発生するガス(いわゆる、アウトガス)のために、電子ビームが揺らぐので所望のパターンが得られないと共に、パターン側壁の荒れが酷い等の問題を抱えている。また、トリフルオロメタンスルホン酸が発生する場合は揮発性が高いため、表面離溶化層が生成されるので、パターンを形成できない。

【0013】例えば、特開平7-261377号公報、特開平8-179500号公報及び特開2000-187330号公報等では、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルメトキシシスチレン/ p-ヒドロキシシスチレン)とトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートとの組み合わせが提案されているが、これは、エネルギービームの照射により発生するトリフルオロメタンスルホン酸の揮発性及び移動性に起因して、良好な超微細パターンが形成できない。

【0014】例えば、特開平9-160246号公報、特開平9-211866号公報、特開平11-344808号公報、特開2000-122296号公報及び特開2000-187330号公報等では、トリフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス(tert-ブチルフェニル)スルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス(tert-ブチルフェニル)スルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフルオロメチルベンゼンスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート等を提案しているが、これらと組み合わせるポリマーは何れも酸不安定基として非環状のアセタール基を含有するため、アウトガスによる電子ビームの揺らぎ及びパターン側壁の荒れ等の問題を抱えている。

【0015】前述したように、電子線又は波長帯が1nm~3.0nmである極紫外線等の露光光を真空下で照射される場合に用いられる化学增幅型のポジ型レジストは、エネルギービーム照射により発生した酸の揮発性が高いと共に酸が移動し易いこと、使用するポリマーのドライイッティング耐性が不足していること、基板との密着性が不良であること、エネルギービームの照射中にポリマーに懸垂された保護基の分解離脱が生じてビームが描

らぐ等の理由で所望のパターンが形成できないこと、エネルギービームの照射により発生した酸の酸性度が弱いためにレジスト材料の感度が低すぎること等の大きな問題を有している。

【0016】ところで、露光光として電子線又は極紫外線等を用いて微細なパターンを形成する場合、レジストの膜厚が厚いときは、形成されたレジストパターンのアスペクト比が極めて大きくなる。レジストパターンのアスペクト比が大きいと、レジストパターンがその形状を保持できなくなってしまうレジストパターンの一部が倒れてしまうという問題、つまりパターン倒れが生じるという問題がある。

【0017】従って、レジスト膜の厚さを2.50nm以下にする必要がある。レジスト膜の厚さが2.50nm以下であると、パターン倒れが生じ難くなると共にレジスト膜の解像度が向上する。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】ところが、レジスト膜の厚さを2.50nmよりも薄くすると、レジスト膜の未露光部においてもアルカリ性現像液に対する溶解性が高くなってしまって、溶解性のコントラスト(未露光部の溶解性と露光部の溶解性とのコントラスト)が小さくなり、これによって、解像度が低下するという問題がある。

【0019】前記に鑑み、本発明は、レジスト膜の厚さを2.50nmよりも薄くしても、溶解性のコントラストが低下しないようにして、解像度の低下を抑制できるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0020】

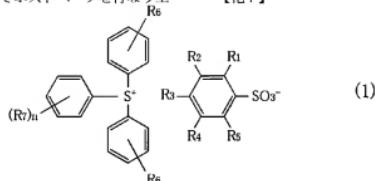
【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本件発明者は、未露光部の溶解性(溶解レート)と露光部の溶解性(溶解レート)とのコントラストを向上させる方策について種々の検討を加えた結果、酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に電子吸引性基を導入すると、酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなることを見出した。本願発明は、この知見に基づいて成されたものであって、具体的には以下の構成によって実現される。

【0021】本発明に係るパターン形成方法は、酸の作用によりアルカリ性現像液に対する溶解性が変化するベースポリマーと、カウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されておりエネルギービームが照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するポジ型の化学增幅型レジスト材料よりも、2.50nm以下の膜厚を持つレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、電子線又は1nm帯~3.0nm帯の波長を持つ極紫外線を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0022】本発明に係るパターン形成方法によると、

酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されているため、該酸発生剤は従来の酸発生剤に比べて疎水性が高くなるので、該酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなる。このため、レジスト膜の未露光部における露光部と接する領域、つまり少し露光される領域において、ベースポリマーはアルカリ性現像液に溶解し難くなる。従って、未露光部の溶解性と露光部の溶解性とのコントラストが大きくなるので、レジスト膜の解像性が向上する。

【0023】本発明に係るパターン形成方法は、レジスト膜に対してパターン露光を行なう工程とレジスト膜を現像する工程との間に、レジスト膜に対して120°C以上且つ150°C以下の温度下でポストペークを行なう工



【0027】一般式(1)において、R₂ 及び R₄ は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、二トロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₂ 及び R₄ のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₁、R₃ 及び R₅ は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子であり、R₆ 及び R₇ は、同種又は異種であって、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数である。

【0028】酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物を含む場合、一般式(1)において、R₆ は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₇ は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であることが好ましい。

【0029】また、酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物を含む場合、一般式(1)で表わされる化合物のカウンターアニオンは、ベンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることが好ましい。

【0030】また、酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物を含む場合、酸発生剤は一般式(2)で表わされる化合物をさらに含むことが好ましい。

【0031】

【化8】

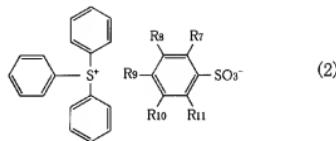
程を備えていることが好ましい。

【0024】ところで、本発明に係るパターン形成方法によると、酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなるので、レジスト膜の露光部においてもアルカリ性現像液に対する溶解性が低下するという問題がある。ところが、レジスト膜に対して120°C以上且つ150°C以下の温度下でポストペークを行なうと、レジスト膜の露光部におけるアルカリ性現像液に対する溶解性を向上させることができる。

【0025】本発明に係るパターン形成方法において、酸発生剤は、一般式(1)で表わされる化合物を含むことが好ましい。

【0026】

【化7】



【0032】一般式(2)において、R₈ 及び R₁₀ は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、二トロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₈ 及び R₁₀ のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₇、R₉ 及び R₁₁ は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子である。

【0033】酸発生剤が一般式(2)で表わされる化合物を含む場合、一般式(2)で表わされる化合物のカウンターアニオンは、ベンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることが好ましい。

【0034】酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを含む場合、一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重畳割合は、2.0以下且つ0.2以上であることが好ましい。

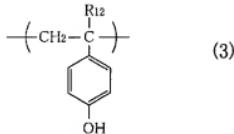
【0035】酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを含む場合、一般式(1)で表わされる化合物は、ジフェニル-2, 4, 6-

トリメチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネートであり、一般式(2)で表わされる化合物は、トリフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム-3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることが好ましい。

【0036】本発明に係るパターン形成方法において、ベースポリマーは、一般式(3)で表わされる第1のモノマーアユニットと、一般式(4)で表わされる第2のモノマーアユニットと、一般式(5)で表わされる第3のモノマーアユニットとを含むことが好ましい。

【0037】

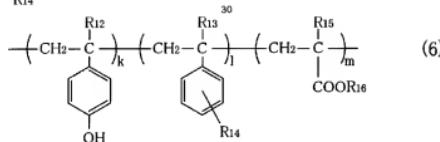
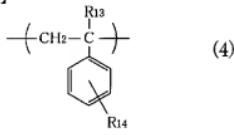
【化9】



【0038】一般式(3)において、R₁₂は水素原子又はメチル基である。

【0039】

【化10】



【0046】一般式(6)において、R₁₂は水素原子又はメチル基であり、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基であり、k、l及びmは、いずれも正の整数であって、 $0 < 25 \geq 1/(k+l+m) \geq 0$ 、 $1.0 \geq k > 0$ 及び $0 < 20 \geq m/(k+l+m) \geq 0$ を満たす。

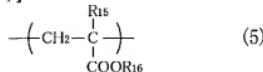
【0047】本発明に係るパターン形成方法において、ベースポリマーの重量平均分子量は5,000以上で且つ20,000以下であると共に、ベースポリマーの分散度は1.0以上で且つ2.5以下であることが好ましい。

【0048】

【0040】一般式(4)において、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である。

【0041】

【化11】



【0042】一般式(5)において、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基である。

【0043】ベースポリマーが、一般式(3)で表わされる第1のモノマーアユニットと、一般式(4)で表わされる第2のモノマーアユニットと、一般式(5)で表わされる第3のモノマーアユニットとを含む場合、一般式(5)におけるR₁₆は、tert-ブチル基、tert-ベンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、テトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラン基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基又は4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロビラニル基であることが好ましい。

【0044】本発明に係るパターン形成方法において、ベースポリマーは、一般式(6)で表わされる化合物を含むことが好ましい。

【0045】

【化12】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法について説明する。

【0049】まず、酸の作用によりアルカリ性現像液に対する溶解性が変化するベースポリマーと、カウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されておりエネルギーピークが照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するボジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。尚、化学増幅型レジスト材料には、ベースポリマー、酸発生剤、溶媒、有機塩基化合物及び界面活性剤等が含まれるが、これらについては後述する。

【0050】次に、回転塗布法等により、前記の化学増幅型レジスト材料をシリコンウェハ等の半導体基板上に塗布した後、ホットプレートにより、例えば70~15

0°Cの温度下で60~120秒間加熱処理するブレーカを行なって、100nm~1000nmの厚さを有するレジスト膜を形成する。レジスト膜の膜厚としては、250nm以下例えは150nm~250nmであることが好ましく、150nm~200nmであることが特に好ましい。このようにすると、レジスト膜の解像度が向上すると共に、レジストパターンにおいてパターン倒れが生じ難くなる。

【0051】次に、レジスト膜に対して、電子線又は1nm帯~30nm帯の波長を持つ極紫外線を選択的に照射してパターン露光を行なった後、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して、ホットプレートにより60~120秒間加熱処理するポストブレークを行なう。このようにすると、レジスト膜の露光部においては、電子線又は極紫外線の照射により酸が発生すると共に、酸の作用とポストブレークの加熱作用とによって、ベースポリマーに含まれる酸不安定基が解離して、カルボン酸が生成されるので、ベースポリマーはアルカリ可溶性に変化する。

【0052】ポストブレークの温度としては、120°C以上且つ150°C以下の範囲が好ましく、130°C以上且つ150°C以下の範囲が好ましい。このようにすると、酸発生剤の影響により溶解阻害性が高くなっているレジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

【0053】次に、ポストブレークが行なわれたレジスト膜に対して、スプレー法、パドル法又はディップ法等によりアルカリ性現像液を用いて30~120秒間の現像を行なった後、洗浄することにより、レジストパターンを形成する。

【0054】アルカリ現像液としては、例えは、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類等のアルカリ性化合物が、通常、0.01~20重量%、好ましくは1~5重量%の濃度となるように溶解されてなるアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ性現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えは、メタノール若しくはエタノール等の水溶性有機溶剤又は界面活性剤等を適宜添加してもよい。

【0055】本実施形態によると、酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されているため、該酸発生剤は從来の酸発生剤に比べて疎水性が高くなるので、該酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなる。このため、レジスト膜の未露光部における露光部と接する領域、つまり少し露光される領域において、ベースポリマーはアルカリ性現像液に溶解し難くなる。従って、未露光部の溶解性と露光部の溶解性とのコントラストが大

きくなるので、レジスト膜の解像性が向上する。

【0056】また、120°C以上且つ150°C以下の温度でポストブレークするため、酸発生剤の影響により溶解阻害性が高くなっているレジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

【0057】本実施形態に係るパターン形成方法に用いるベースポリマーは、酸の存在下では加熱しなくとも直ちに分解する非環状のアセタール基等を酸不安定基として懸垂するポリマーとは異なり、酸の存在下において加熱されなければ分解及び解離をしない酸不安定基を懸垂している。従って、例えは電子線ビームの照射中にアツガスを発生することが殆どないので、電子線ビームに掻きが起きた等の恐れはない。

【0058】ところで、このようなベースポリマーは、エッチング耐性が不足する恐れがあるが、これに対しては、スチレン単位の芳香環にアルキル基を導入したり、

(メタ)アクリル酸エステルのエステル残基に脂環状炭化水素基を導入したりすることにより対応できる。

【0059】また、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる酸発生剤としては、芳香族スルホニウム塩を使用しているが、低いエネルギーの照射量(高感度)でカルボン酸エステルを解離すると共に酸の揮発又は移動性を極力抑制するために、酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基(例えは、ハロゲン原子、二トロ基、トリフルオロメチル基等)が導入されている。これにより、カウンターアニオン部位は特に強い酸性度を有する芳香族スルホン酸を生成する。

【0060】また、本実施形態に係るパターン形成方法に用いるレジスト材料によると、生成される酸の揮発及び移動が少ないので、P E D及び貯蔵安定性は問題にならない。

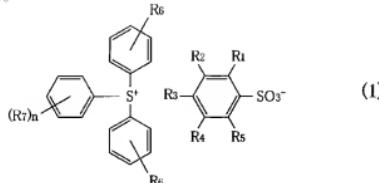
【0061】以下、本実施形態に係るパターン形成方法を評価するため行った実験結果について説明する。

【0062】図1は、レジスト膜の膜厚と、ライインアンドスペースの解像性との関係を示しており、本実施形態及び従来例共に、E Bプロジェクト露光装置(加速電圧: 100 keV)を用いてパターン露光を行なった後に、130°Cの温度下で90秒間のポストブレークを行なった場合である。図1から分かるように、本実施形態のパターン形成方法によると、レジスト膜の膜厚を250nmよりも小さくしても、解像度が低下しないことが分かる。

【0063】図2は、ポストブレークの温度と、ライインアンドスペースの解像性との関係を示しており、本実施形態及び従来例共に、200nmの厚さを持つレジスト膜に対してE Bプロジェクト露光装置(加速電圧: 100 keV)を用いてパターン露光を行なった後に、90秒間のポストブレークを行なった場合である。図2から、ポストブレークの温度を120°C以上且つ150°C以

下に設定すると、レジスト膜の膜厚が小さくても、優れた解像性を得られることが分かる。

【0064】(酸発生剤)以下、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる化学增幅型レジスト材料に含まれる酸発生剤について説明する。



【0067】一般式(1)において、R₂ 及びR₄ は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₂ 及びR₄ のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₁ 、R₃ 及びR₅ は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子であり、R₆ 及びR₇ は、同種又は異種であつて、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数である。尚、R₆ が水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₇ が炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であることがより好ましい。

【0068】尚、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子が挙げられる。

【0069】また、炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基又はtert-ブチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0070】一般式(1)で表わされる化合物のカウンターアニオンとしては、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0071】そして、一般式(1)で表わされる化合物の代表例としては、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネートが挙げられる。

【0072】また、酸発生剤としては、一般式(1)で表わされる化合物と共に、一般式(2)で表わされる化合物を含むことが好ましい。

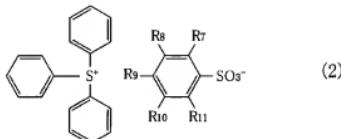
【0073】

【化14】

【0065】酸発生剤としては、一般式(1)で表わされる化合物を含むことが好ましい。

【0066】

【化13】



【0074】一般式(2)において、R₈ 及びR₁₀ は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₈ 及びR₁₀ のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₇ 、R₉ 及びR₁₁ は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子である。

【0075】尚、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子が挙げられる。

【0076】また、炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基又はtert-ブチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0077】一般式(2)で表わされる化合物のカウンターアニオンとしては、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートを用いることが好ましい。

【0078】そして、一般式(2)で表わされる化合物の代表例としては、トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム-3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0079】一般式(1)及び一般式(2)で表わされる化合物は、いずれも強い酸性度を有するスルホン酸を発生させるため、カウンターアニオンの芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基（例えは、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基等）が導入されてい

【0080】一般式(1)で表わされる化合物のカチオンは、芳香環にアルキル基が導入された置換アリールスルホニウムであるため、現像液に対する溶解阻害効果が極めて高いため、パターン限界解像領域でのパターン崩壊の防止効果が高い。また、一般式(2)で表わされる化合物のカチオンは、無置換アリールスルホニウムであるため、パターン限界解像領域でのパターン倒れの抑制効果が高い。

【0081】一般式(1)で表わされる化合物の具体例としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

スルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート。

【0083】一般式(2)で表わされる化合物の例としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

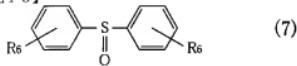
【0084】トリフェニルスルホニウム ベンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3,ニトロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3,5-ジトリフルオロメチルベンゼンスルホネト。

【0085】一般式(1)で表わされる化合物は、例えば次のような方法で合成することができる。

【0086】すなわち、一般式(7)で表わされる化合物を、塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン若しくはクロロホルム等のハロゲン化炭化水素の溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素の溶媒、又はこれらの溶媒とエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメチルエタン等のエーテル類とが混合された溶媒に溶解する。

【0087】

【化15】



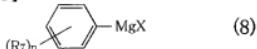
【0088】一般式(7)において、R₆は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である。

【0089】次に、一般式(7)で表わされる化合物が前記の溶媒に溶解してなる溶液に、一般式(8)で表わされるグリニャール試薬を-10℃～+100℃の温度下で添加した後、この溶液を0℃～100℃の温度下で0.

5～10時間攪拌して、一般式(7)で表わされる化合物と一般式(8)で表わされるグリニャール試薬とを反応させる。尚、一般式(8)で表わされる試薬の、一般式(7)で表わされる化合物に対する混合割合は、モル比で0.5～3である。

【0090】

【化16】



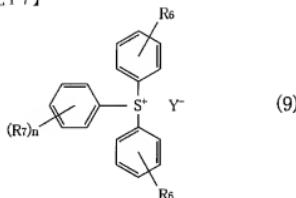
【0091】一般式(8)において、R₇は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数であり、Xはハロゲン原子であ

る。

【0092】次に、反応が終了すると、反応液を、0～30℃の温度下で、臭化水素酸水溶液、塩酸水溶液又はヨウ化水素酸水溶液等のハロゲン化水素酸水溶液で処理する。このようにすると、一般式(9)で表わされる化合物が得られる。

【0093】

【化17】



【0094】一般式(9)において、R₆及びR₇は、同種又は異種であって、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数であり、Yはハロゲン原子である。

【0095】次に、一般式(9)で表わされる化合物を、塩化メチレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、水又はこれらが混合された溶媒に溶解した後、該溶液に0.9～1.5モルの有機スルホン酸塩を添加し、その後、0～50℃の温度下で0.5～2.0時間攪拌して反応させると、一般式(1)で表わされる化合物が得られる。

【0096】尚、一般式(2)で表わされる化合物も、前述と同様の方法で得ることができる。

【0097】ところで、一般式(1)で表わされる化合物は、強酸を発生すると共にアルカリ性現像液に対する溶解阻害性が極めて高い。また、一般式(2)で表わされる化合物酸発生剤は、強酸を発生すると共にアルカリ性現像液に対する溶解阻害性が一般式(1)で表わされる化合物よりも低い。

【0098】従って、酸発生剤としては、一般式(1)で表わされる化合物が単独で含まれる酸発生剤、又は一般式(2)で表わされる化合物が単独で含まれる酸発生剤を用いることができるが、これら両方の化合物が含まれる酸発生剤を用いることがより好ましい。以下、その理由について説明する。

【0099】一般式(1)で表わされる化合物のみを含む酸発生剤を用いると、限界解像領域においてパターン倒れが発生しやすい。また、一般式(2)で表わされる化合物のみを含む酸発生剤を用いると、パターンが潰れ易いため解像性に限度がある。

【0100】ところが、一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを含む酸発生剤を用

いると、前述の問題が解消され、高感度性及び高解像性を合わせ持つと共にパターン形状が良好になる。

【0101】この場合、一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重量割合は、2.0以下で且つ0.2以上であることが好ましい。その理由は次の通りである。すなわち、一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重量割合が2.0を超えると、レジスト膜の感度が低下するとと共に、微細なレジストパターンを形成したときにパターン倒れが発生する恐れがある。一方、一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重量割合が0.2未満であると、溶解阻害性が低下するため、微細なレジストパターンを形成したときに、パターンが潰れて解像性が低下する恐れがある。

【0102】このような観点から、一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを混合して、高感度性及び高解像性を合わせ持つと共にパターン形状が良好であるレジストパターンを形成するために、以下の化合物を用いることが特に好ましい。

【0103】一般式(1)で表わされる化合物としては、以下のものが挙げられる。ジフェニル-2,4,6トリメチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6トリメチルフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6トリメチルフェニルスルホニウムベンタフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6トリメチルフェニルスルホニウム2,5ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム3,5ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6トリメチルフェニルスルホニウム2,5ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム3,5ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム2,5ジクロロベンゼンスルホネートがより好ましく、ジフェニル-2,4,6トリメチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート。

【0104】また、一般式(2)で表わされる化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0105】トリフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム3,5ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2,5ジクロロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート。

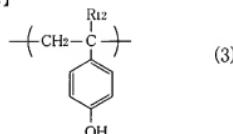
【0106】(ベースポリマー)以下、本実施形態に係

るパターン形成方法に用いる化学增幅型レジスト材料に含まれるベースポリマーについて説明する。

【0107】ベースポリマーとしては、一般式(3)で表わされる第1のモノマーコニットと、一般式(4)で表わされる第2のモノマーコニットと、一般式(5)で表わされる第3のモノマーコニットとを含むことが好ましい。

【0108】

【化18】

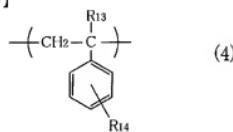


10

【0109】一般式(3)において、R₁₂は水素原子又はメチル基である。

【0110】

【化19】



20

【0111】一般式(4)において、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である。炭素数1~4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、30 n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基又はtert-ブチル基等が挙げられる。

【0112】

【化20】



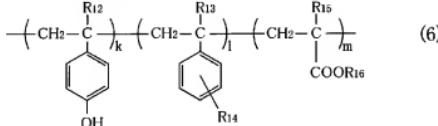
【0113】一般式(5)において、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基である。酸不安定基としては、例えはtert-ブチル基、tert-ベンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、テトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、4-メチル-2-オキソ-4-テトライドロビラニル基(メパロニックラクトニル基)、β-ヒドロキシ-β-メチル-δ-バレロラクトニル基、トリフェニルメチル基、1,1-ジフェニルエチル基、2-フェニル-2-ブロピル基等が挙げられる。

【0114】一般式(3)で表わされる第1のモノマーコニットとしては、例えはp-ヒドロキシステレン又はp-ヒドロキシ-α-メチルステレン等が挙げられる。

50

【0115】一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニットとしては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブロビルスチレン、p-イソブロビルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-イソブチルスチレン、p-sec-ブチルスチレン又はp-tert-ブチル等が挙げられる。

【0116】一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニットとしては、例えばアクリル酸tert-ブチル、アクリル酸tert-ベンチル、アクリル酸1-メチルシクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロピラニル、アクリル酸テトラヒドロフラン、アクリル酸1-アダマンチル、アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル、アクリル酸トリフェニルメチル、アクリル酸1,1-ジフェニルエチル、アクリル酸2-フェニル-2-ブロビル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-ベンチ



【0119】一般式(6)において、R₁₂は水素原子又はメチル基であり、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は幾種不定基であり、k、l及びmは、いずれも正の整数であって、0.25≤1/(k+l+m)≥0.10及び0.20≥m/(k+l+m)≥0.07を満たす。

【0120】一般式(6)で表わされるポリマーの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限られるものではない。また、これらのポリマーを単独で又は組み合わせて用いてよい。

【0121】ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ベンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-メチルシクロヘキシル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸テトラヒドロピラニル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸トリフェニルメチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1,1-ジフェニルエチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸2-フェニル-2-ブロビル)、ポリ(p-ヒドロキシ-a-メチルスチレン/スチレン/メタクリル酸tert-ブチル)、

ル、メタクリル酸1-メチルシクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロピラニル、メタクリル酸テトラヒドロフラン、メタクリル酸1-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル、メタクリル酸トリフェニルメチル、メタクリル酸1,1-ジフェニルエチル又はメタクリル酸2-フェニル-2-ブロビル等が挙げられる。

【0117】一般式(3)で表わされる第1のモノマーユニット、一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニット、及び一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニットを含むベースポリマーとしては、一般式(6)で表わされる化合物が挙げられる。

【0118】

【化21】

30
40
48
56
64
72
80
88
96
104
112
120
128
136
144
152
160
168
176
184
192
200
208
216
224
232
240
248
256
264
272
280
288
296
304
312
320
328
336
344
352
360
368
376
384
392
400
408
416
424
432
440
448
456
464
472
480
488
496
504
512
520
528
536
544
552
560
568
576
584
592
600
608
616
624
632
640
648
656
664
672
680
688
696
704
712
720
728
736
744
752
760
768
776
784
792
800
808
816
824
832
840
848
856
864
872
880
888
896
904
912
920
928
936
944
952
960
968
976
984
992
1000
1008
1016
1024
1032
1040
1048
1056
1064
1072
1080
1088
1096
1104
1112
1120
1128
1136
1144
1152
1160
1168
1176
1184
1192
1200
1208
1216
1224
1232
1240
1248
1256
1264
1272
1280
1288
1296
1304
1312
1320
1328
1336
1344
1352
1360
1368
1376
1384
1392
1400
1408
1416
1424
1432
1440
1448
1456
1464
1472
1480
1488
1496
1504
1512
1520
1528
1536
1544
1552
1560
1568
1576
1584
1592
1600
1608
1616
1624
1632
1640
1648
1656
1664
1672
1680
1688
1696
1704
1712
1720
1728
1736
1744
1752
1760
1768
1776
1784
1792
1800
1808
1816
1824
1832
1840
1848
1856
1864
1872
1880
1888
1896
1904
1912
1920
1928
1936
1944
1952
1960
1968
1976
1984
1992
2000
2008
2016
2024
2032
2040
2048
2056
2064
2072
2080
2088
2096
2104
2112
2120
2128
2136
2144
2152
2160
2168
2176
2184
2192
2200
2208
2216
2224
2232
2240
2248
2256
2264
2272
2280
2288
2296
2304
2312
2320
2328
2336
2344
2352
2360
2368
2376
2384
2392
2400
2408
2416
2424
2432
2440
2448
2456
2464
2472
2480
2488
2496
2504
2512
2520
2528
2536
2544
2552
2560
2568
2576
2584
2592
2600
2608
2616
2624
2632
2640
2648
2656
2664
2672
2680
2688
2696
2704
2712
2720
2728
2736
2744
2752
2760
2768
2776
2784
2792
2800
2808
2816
2824
2832
2840
2848
2856
2864
2872
2880
2888
2896
2904
2912
2920
2928
2936
2944
2952
2960
2968
2976
2984
2992
3000
3008
3016
3024
3032
3040
3048
3056
3064
3072
3080
3088
3096
3104
3112
3120
3128
3136
3144
3152
3160
3168
3176
3184
3192
3200
3208
3216
3224
3232
3240
3248
3256
3264
3272
3280
3288
3296
3304
3312
3320
3328
3336
3344
3352
3360
3368
3376
3384
3392
3400
3408
3416
3424
3432
3440
3448
3456
3464
3472
3480
3488
3496
3504
3512
3520
3528
3536
3544
3552
3560
3568
3576
3584
3592
3600
3608
3616
3624
3632
3640
3648
3656
3664
3672
3680
3688
3696
3704
3712
3720
3728
3736
3744
3752
3760
3768
3776
3784
3792
3800
3808
3816
3824
3832
3840
3848
3856
3864
3872
3880
3888
3896
3904
3912
3920
3928
3936
3944
3952
3960
3968
3976
3984
3992
4000
4008
4016
4024
4032
4040
4048
4056
4064
4072
4080
4088
4096
4104
4112
4120
4128
4136
4144
4152
4160
4168
4176
4184
4192
4200
4208
4216
4224
4232
4240
4248
4256
4264
4272
4280
4288
4296
4304
4312
4320
4328
4336
4344
4352
4360
4368
4376
4384
4392
4400
4408
4416
4424
4432
4440
4448
4456
4464
4472
4480
4488
4496
4504
4512
4520
4528
4536
4544
4552
4560
4568
4576
4584
4592
4600
4608
4616
4624
4632
4640
4648
4656
4664
4672
4680
4688
4696
4704
4712
4720
4728
4736
4744
4752
4760
4768
4776
4784
4792
4800
4808
4816
4824
4832
4840
4848
4856
4864
4872
4880
4888
4896
4904
4912
4920
4928
4936
4944
4952
4960
4968
4976
4984
4992
5000
5008
5016
5024
5032
5040
5048
5056
5064
5072
5080
5088
5096
5104
5112
5120
5128
5136
5144
5152
5160
5168
5176
5184
5192
5200
5208
5216
5224
5232
5240
5248
5256
5264
5272
5280
5288
5296
5304
5312
5320
5328
5336
5344
5352
5360
5368
5376
5384
5392
5400
5408
5416
5424
5432
5440
5448
5456
5464
5472
5480
5488
5496
5504
5512
5520
5528
5536
5544
5552
5560
5568
5576
5584
5592
5600
5608
5616
5624
5632
5640
5648
5656
5664
5672
5680
5688
5696
5704
5712
5720
5728
5736
5744
5752
5760
5768
5776
5784
5792
5800
5808
5816
5824
5832
5840
5848
5856
5864
5872
5880
5888
5896
5904
5912
5920
5928
5936
5944
5952
5960
5968
5976
5984
5992
6000
6008
6016
6024
6032
6040
6048
6056
6064
6072
6080
6088
6096
6104
6112
6120
6128
6136
6144
6152
6160
6168
6176
6184
6192
6200
6208
6216
6224
6232
6240
6248
6256
6264
6272
6280
6288
6296
6304
6312
6320
6328
6336
6344
6352
6360
6368
6376
6384
6392
6400
6408
6416
6424
6432
6440
6448
6456
6464
6472
6480
6488
6496
6504
6512
6520
6528
6536
6544
6552
6560
6568
6576
6584
6592
6600
6608
6616
6624
6632
6640
6648
6656
6664
6672
6680
6688
6696
6704
6712
6720
6728
6736
6744
6752
6760
6768
6776
6784
6792
6800
6808
6816
6824
6832
6840
6848
6856
6864
6872
6880
6888
6896
6904
6912
6920
6928
6936
6944
6952
6960
6968
6976
6984
6992
7000
7008
7016
7024
7032
7040
7048
7056
7064
7072
7080
7088
7096
7104
7112
7120
7128
7136
7144
7152
7160
7168
7176
7184
7192
7200
7208
7216
7224
7232
7240
7248
7256
7264
7272
7280
7288
7296
7304
7312
7320
7328
7336
7344
7352
7360
7368
7376
7384
7392
7400
7408
7416
7424
7432
7440
7448
7456
7464
7472
7480
7488
7496
7504
7512
7520
7528
7536
7544
7552
7560
7568
7576
7584
7592
7600
7608
7616
7624
7632
7640
7648
7656
7664
7672
7680
7688
7696
7704
7712
7720
7728
7736
7744
7752
7760
7768
7776
7784
7792
7800
7808
7816
7824
7832
7840
7848
7856
7864
7872
7880
7888
7896
7904
7912
7920
7928
7936
7944
7952
7960
7968
7976
7984
7992
8000
8008
8016
8024
8032
8040
8048
8056
8064
8072
8080
8088
8096
8104
8112
8120
8128
8136
8144
8152
8160
8168
8176
8184
8192
8200
8208
8216
8224
8232
8240
8248
8256
8264
8272
8280
8288
8296
8304
8312
8320
8328
8336
8344
8352
8360
8368
8376
8384
8392
8400
8408
8416
8424
8432
8440
8448
8456
8464
8472
8480
8488
8496
8504
8512
8520
8528
8536
8544
8552
8560
8568
8576
8584
8592
8600
8608
8616
8624
8632
8640
8648
8656
8664
8672
8680
8688
8696
8704
8712
8720
8728
8736
8744
8752
8760
8768
8776
8784
8792
8800
8808
8816
8824
8832
8840
8848
8856
8864
8872
8880
8888
8896
8904
8912
8920
8928
8936
8944
8952
8960
8968
8976
8984
8992
9000
9008
9016
9024
9032
9040
9048
9056
9064
9072
9080
9088
9096
9104
9112
9120
9128
9136
9144
9152
9160
9168
9176
9184
9192
9200
9208
9216
9224
9232
9240
9248
9256
9264
9272
9280
9288
9296
9304
9312
9320
9328
9336
9344
9352
9360
9368
9376
9384
9392
9400
9408
9416
9424
9432
9440
9448
9456
9464
9472
9480
9488
9496
9504
9512
9520
9528
9536
9544
9552
9560
9568
9576
9584
9592
9600
9608
9616
9624
9632
9640
9648
9656
9664
9672
9680
9688
9696
9704
9712
9720
9728
9736
9744
9752
9760
9768
9776
9784
9792
9800
9808
9816
9824
9832
9840
9848
9856
9864
9872
9880
9888
9896
9904
9912
9920
9928
9936
9944
9952
9960
9968
9976
9984
9992
10000
10008
10016
10024
10032
10040
10048
10056
10064
10072
10080
10088
10096
10104
10112
10120
10128
10136
10144
10152
10160
10168
10176
10184
10192
10200
10208
10216
10224
10232
10240
10248
10256
10264
10272
10280
10288
10296
10304
10312
10320
10328
10336
10344
10352
10360
10368
10376
10384
10392
10400
10408
10416
10424
10432
10440
10448
10456
10464
10472
10480
10488
10496
10504
10512
10520
10528
10536
10544
10552
10560
10568
10576
10584
10592
10600
10608
10616
10624
10632
10640
10648
10656
10664
10672
10680
10688
10696
10704
10712
10720
10728
10736
10744
10752
10760
10768
10776
10784
10792
10800
10808
10816
10824
10832
10840
10848
10856
10864
10872
10880
10888
10896
10904
10912
10920
10928
10936
10944
10952
10960
10968
10976
10984
10992
11000
11008
11016
11024
11032
11040
11048
11056
11064
11072
11080
11088
11096
11104
11112
11120
11128
11136
11144
11152
11160
11168
11176
11184
11192
11200
11208
11216
11224
11232
11240
11248
11256
11264
11272
11280
11288
11296
11304
11312
11320
11328
11336
11344
11352
11360
11368
11376
11384
11392
11400
11408
11416
11424
11432
11440
11448
11456
11464
11472
11480
11488
11496
11504
11512
11520
11528
11536
11544
11552
11560
11568
11576
11584
11592
11600
11608
11616
11624
11632
11640
11648
11656
11664
11672
11680
11688
11696
11704
11712
11720
11728
11736
11744
11752
11760
11768
11776
11784
11792
11800
11808
11816
11824
11832
11840
11848
11856
11864
11872
11880
11888
11896
11904
11912
11920
11928
11936
11944
11952
11960
11968
11976
11984
11992
12000
12008
12016
12024
12032
12040
12048
12056
12064
12072
12080
12088
12096
12104
12112
12120
12128
12136
12144
12152
12160
12168
12176
12184
12192
12200
12208
12216
12224
12232
12240
12248
12256
12264
12272
12280
12288
12296
12304
12312
12320
12328
12336
12344
12352
12360
12368
12376
12384
12392
12400
12408
12416
12424
12432
12440
12448
12456
12464
12472
12480
12488
12496
12504
12512
12520
12528
12536
12544
12552
12560
12568
12576
12584
12592
12600
12608
12616
12624
12632
12640
12648
12656
12664
12672
12680
12688
12696
12704
12712
12720
12728
12736
12744
12752
12760
12768
12776
12784
12792
12800
12808
12816
12824
12832
12840
12848
12856
12864
12872
12880
12888
12896
12904
12912
12920
12928
12936
12944
12952
12960
12968
12976
12984
12992
13000
13008
13016
13024
13032
13040
13048
13056
13064
13072
13080
13088
13096
13104
13112
13120
13128
13136
13144
13152
13160
13168
13176
13184
13192
13200
13208
13216
13224
13232
13240
13248
13256
13264
13272
13280
13288
13296
13304
13312
13320
13328
13336
13344
13352
13360
13368
13376
13384
13392
13400
13408
13416
13424
13432
13440
13448
13456
13464
13472
13480
13488
13496
13504
13512
13520
13528
13536
13544
13552
13560
1

【0122】前記のポリマーのうち、次のポリマーは、高解像性及び耐エッティング性の点で特に優れている。尚、これらのポリマーを単独で又は組み合わせて用いてもよい。

【0123】ポリ(p -ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸-*tert*-ブチル)、ポリ(p -ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸-1-メチルシクロヘキシル)、ポリ(p -ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリ

【0124】以下、一般式(6)で表わされるポリマーの合成方法について説明する。

合成方法について説明する。
【0125】まことに、一般式(3)で表わされる第1のモノマーユニーク、一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニーク、及び一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニークを、モノマーに対して1～10倍容量の適當な溶媒、例えばトルエン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール又はメチルエチルケトン等に溶解して溶液を得る。

【0126】次に、得られた溶液を、窒素気流下において、目つ毛ノマーに対して0.1~3.0重量%の重合開始する。

始剤、例えばアゾイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2-アゾビス(2-メチルプロピオノン酸メチル)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、過酸化ベンゾイル又は過酸化ラウロイル等が存在する状態の50～150℃の温度下において、1～20時間反応させた後、この反応生成物を高分子取得の常法に従って処理すると、一般式(6)で表わされるポリマーが得られる。

【0127】ところで、一般式(6)で表わされるポリマーの重量平均分子量(M_w)は、通常は3,000～50,000の範囲であり、好ましくは5,000～25,000の範囲であり、より好ましくは5,000～20,000の範囲である。また、分散度(M_w/M_n)は、通常は1.0～3.5であり、好ましくは1.0～2.5である。

【0128】(溶媒)以下、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる化学増幅型レジスト材料に含まれる溶媒について説明する。

【0129】溶剤の具体例としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0130】メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、酢酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メチキシプロピオン酸メチル、3-メチキシプロピオン酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、2-ヘプタン、 β -ブロピオラクトン、 β -ブチラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,4-ジオキサン、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン。

【0131】尚、これらの溶媒は、これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0132】溶媒の量としては、いずれのレジスト材料を用いる場合でも、全固形分の重量に対して、通常は3～40倍重量の範囲であり、好ましくは7～20倍重量の範囲である。

【0133】(有機塩基化合物)以下、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる化学増幅型レジスト材料に含まれる有機塩基化合物について説明する。

【0134】感度調整等の目的で添加される有機塩基化合物の具体例としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0135】ビリジン、ピコリン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジオクタメチルアミン、ジシクロヘキシリメチルアミン、N-

メチルピロリジン、N-メチルピベリジン、トリエタノールアミン、トリソプロパンオールアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、トリベンジルアミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ボリビニルピリジン、ボリ(ビニルピリジン/メタクリル酸メチル)。尚、これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0136】塩基性有機化合物の使用量としては、いずれのレジスト材料を用いる場合でも、ポリマーの全重量に対して、通常は0.00001～1重量%の範囲であり、好ましくは0.00001～0.5重量%の範囲である。

【0137】(界面活性剤)以下、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる化学増幅型レジスト材料に必要に応じて添加される界面活性剤について説明する。

【0138】界面活性剤の具体例としては、次のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0139】フローラード(商品名:住友スリーエム(株)製)、サーフロン(商品名:旭硝子(株)製)、ユニダイン(商品名:ダイキン工業(株)製)、メガファック(商品名:大日本インキ(株)製)、エフトップ(商品名:トーケムプロダクツ(株)製)等のフッ素含有ノニオン系界面活性剤、又は、ボリエチレングリコール、ボリプロピレングリコール、ボリオキシエチレンセチルエーテル等。

【0140】必要に応じて添加される界面活性剤の使用量としては、いずれのレジスト材料を用いる場合でも、ポリマーの全重量に対して、それぞれ通常は0.00001～1重量%の範囲であり、好ましくは0.00001～0.5重量%の範囲である。

【0141】(ベースポリマーの合成例1)以下、一般式(6)で表わされるベースポリマーであるボリ(p-ヒドロキシスチレン/ステレン/アクリル酸tert-ブチル)の合成例について説明する。

【0142】まず、p-ヒドロキシスチレン(8.4.1 g)、ステレン(2.0.8 g)及びアクリル酸tert-ブチル(1.2.8 g)よりなる原材料をイソプロパンオール(4.00mL)に溶解した後、該溶解液にアゾビイソブチロニトリル(1.4.1 g)を添加し、その後、窒素気流下での80℃の温度下で6時間反応させた。

【0143】次に、反応生成物を水(1.0L)中に注入して沈殿させ、これにより得られる析出晶を濾取、減圧及び乾燥して、ボリ(p-ヒドロキシスチレン/ステレン/アクリル酸tert-ブチル)よりなる微褐色粉末晶(9.5 g)を得た。得られた共重合体の構成比率をICNMR測定法により求めたところ、p-ヒドロキシスチレン単位:ステレン単位:アクリル酸tert-ブチル単位=

7 : 2 : 1 であった。また、ポリスチレンを標準とするゲルバーミエーションクロマトグラフィー測定により求められた、共重合体の重量平均分子量 (M_w) は約 1,000 であり、分散度 (M_w/M_n) は約 1.9 であった。

【0144】(ベースポリマーの合成例2) 以下、一般式(6)で表わされるベースポリマーであるポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル)の合成例について説明する。

【0145】まず、合成例1におけるスチレン(2.0, 8 g)がp-メチルスチレン(2.3, 6 g)に置き換えられた原材料に対して、合成例1と同じの合成及び後処理を行なって、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル)よりなる微褐色粉末晶(9.6 g)を得た。得られた共重合体の構成比率を¹³C NMR測定法により求めたところ、p-ヒドロキシスチレン単位:p-メチルスチレン単位:アクリル酸tert-ブチル単位 = 7 : 2 : 1 であった。また、ポリスチレンを標準とするゲルバーミエーションクロマトグラフィー測定法により求められた、共重合体の重量平均分子量 (M_w) は約 10,500 であり、分散度 (M_w/M_n) は約 1.85 であった。

【0146】(ベースポリマーの合成例3) 以下、一般式(6)で表わされるベースポリマーであるポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-アダマンチル)の合成例について説明する。

【0147】まず、p-ヒドロキシスチレン(8.7, 7 g)、スチレン(18.7 g)及びアクリル酸1-アダマンチル(18.6 g)をイソプロパノール(4.00 mL)に溶解した後、該溶解液に2,2'-アゾビス(2-メチルブロピオン酸メチル)(商品名: V-601, 和光純薬工業(株)製)(10.0 g)を添加し、その後、窒素気流下での80°Cの温度下で6時間反応させた。

【0148】次に、反応生成物を水(1.0 L)中に注入して沈殿させ、これにより得られる析出晶を濾取、減圧及び乾燥して、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-アダマンチル)よりなる微褐色粉末晶(1.00 g)を得た。得られた共重合体の構成比率を¹³C NMR測定法により求めたところ、p-ヒドロキシスチレン単位:スチレン単位:アクリル酸1-アダマンチル単位 = 7.3 : 1.8 : 9 であった。また、ポリスチレンを標準としたゲルバーミエーションクロマトグラフィー測定法により求められた、共重合体の重量平均分子量 (M_w) は約 9,800 であり分散度 (M_w/M_n) は約 1.80 であった。

【0149】(酸発生剤の合成例1) 以下、一般式(1)で表わされる化合物であるジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネートの合成例について説明する。

【0150】(第1段階) まず、ジフェニルスルホキシ

ド(2.4, 0 g)を窒素雰囲気中においてテトラヒドロフラン(6.00 mL)に溶解した後、溶解液にクロロトリメチルシラン(31.5 g)を注入する。次に、溶解液に、2-ブロモメチルベンゼン(6.0 g)及びマグネシウム(4.70 g)から常法により得られたグリニャール試薬を氷冷下で滴下した後、これらを同じ温度下で3時間反応させた。反応が終了すると、反応液に2.4%臭化水素酸水溶液(4.80 mL)を0~5°Cの温度下で滴下した後、これにトルエン(6.00 mL)を注入して攪拌した。次に、攪拌された反応液を分液した後、分液から1.2%臭化水素酸水溶液(1.20 mL)で有機層を2回抽出し、その後、抽出された有機層から塩基性マレイン(4.80 mL)で有機層を3回抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮して、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムプロマイドよりなる白色結晶(2.0, 0 g)を得た。得られた白色結晶の特性は次の通りである。

【0151】融点: 199~200°C

¹H NMR(CDC13) δ ppm: 2.36(6H, s, CH₃×2)、2.43(3H, s, CH₃)、7.21(2H, 7.69~7.74(4H, m, Ar-H)、7.75~7.79(6H, m, Ar-H)

【0152】(第2段階) 次に、第1段階で得られたジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムプロマイドよりなる白色結晶(1.9, 3 g; 0.05 mol)をメタノール(1.00 mL)に溶解した後、溶解液にベンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩(2.0, 9 g; 0.065 mol)を加え、その後、室温下で4時間攪拌、反応させた。反応が終了すると、反応液を濃縮して得た残渣に水(1.00 mL)及び塩基性マレイン(1.00 mL)を注入して攪拌し静置した。次に、有機層を分取した後、水洗(1.00 mL×1回+5.0 mL×1回)し、その後、無水MgSO₄で乾燥した。乾燥剤を濾別した後、減圧下で濃縮して、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネートよりなる白色結晶(2.6, 8 g)を得た。得られた白色結晶の特性は次の通りである。

【0153】融点: 132~133°C

¹H NMR(CDC13) δ ppm: 2.31(6H, s, CH₃×2)、2.41(3H, s, CH₃)、7.08(2H, s, Ar-H)、7.50~7.51(4H, s, Ar-H)、7.63~7.82(6H, m, Ar-H)

【0154】(酸発生剤の合成例2) 以下、一般式(1)で表わされる化合物であるトリフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネートの合成例について説明する。

【0155】(第1段階) 酸発生剤の合成例1の第1段階で用いた2-ブロモメチルベンゼン(4.7, 3 g)に代えた以外は、合成例1の第1段階と同様の反応及び後処理を行なって、トリフェニルスルホニウムプロマイドよりなる白色結晶(2.0, 2 g)を得た。

得られた白色結晶の特性は次の通りである。

【0156】融点: 288-290°C

1H NMR(CDC13) δ ppm: 7.72-7.89(15H, m, Ar-H)

【0157】(第2段階) 次に、第1段階で得られたトリフェニルスルホニウムプロマイド(1.7. 2 g; 0.05 mol)及びペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩(2.0. 9 g; 0.065 mol)を用いて、酸発生剤の合成例2の第2段階と同様の反応及び後処理を行なって、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートよりなる無色

粘稠油状物(1.9. 1 g)を得た。得られた無色粘稠油状物の特性は次の通りである。

【0158】1H NMR(CDC13) δ ppm: 7.25-7.80(15H, m, Ar-H)

【0159】(酸発生剤の合成例3～8)以下、酸発生剤の合成例1と同様の方法で各種の酸発生剤を合成した。合成例3～8により得られた各化合物の物性を[表1]に示す。

【0160】

10 【表1】

合 成 物 名	外 观・性 質	¹ H NMR(CDC13) δ ppm
3 ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート	微黄色 粘稠油状物	2.30(6H, s, CH ₃ × 2), 2.40(3H, s, CH ₃), 7.13-7.29(4H, m, Ar-H), 7.62-7.71(10H, m, Ar-H), 8.02(1H, s, Ar-H)
4 ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフォロオロメチルベンゼンスルホネート	無色片状 (アセトントンから 再結晶)	2.31(6H, s, CH ₃ × 2), 2.40(3H, s, CH ₃), 7.17(2H, s, Ar-H), 7.37-7.39(1H, d, Ar-H), 7.48-7.50(1H, d, Ar-H), 7.62-7.73(10H, m, Ar-H), 8.05-8.07(1H, d, Ar-H), 8.13(1H, s, Ar-H)
5 ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニル スルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート	微黄色 粘稠油状物	2.33(6H, s, CH ₃ × 2), 2.41(3H, s, CH ₃), 7.19(2H, s, Ar-H), 7.49-7.47(1H, t, Ar-H), 7.63-7.75(10H, m, Ar-H), 8.03-8.10(2H, d, Ar-H), 8.23-8.25(1H, d, Ar-H), 8.64(1H, s, Ar-H)
6 トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート	微黄色粘晶	
7 トリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフォロオロメチル ベンゼンスルホネート	白色結晶 127-128°C	7.61-7.69(16H, m, Ar-H), 8.36(2H, s, Ar-H)
8 ジフェニル-4-メチルフェニル スルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート	無色 粘稠油状物	2.47(3H, s, CH ₃), 7.48-7.50(2H, d, Ar-H), 7.66-7.76(12H, m, Ar-H)

【0161】尚、合成例3、4、5、8で得られる化合物は、一般式(1)で表わされる化合物であり、合成例6、7で得られる化合物は、一般式(2)で表わされる化合物である。

【0162】(実施例1)以下、本発明に係るパターン

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) [ベース
ポリマーの合成例1の化合物] 6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼン
スルホネート [酸発生剤の合成例1の化合物] 0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60. 0 g

【0165】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を0.1 μmのメンブランフィルターで濾過した後、シリコン基板10上にスピンドルコートし、その後、ホットプレートにより130°Cの温度下で90秒間のブリベーカーを行なって、図3(a)に示すように、0.2 μmの厚さを持つレジスト膜11を得た。

【0166】次に、図3(b)に示すように、レジスト膜

形成方法の実施例1について、図3(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0163】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0164】

11に対して、EBプロジェクション露光装置(加速電圧100 k eV)より出射された電子線12をマスク13を介して照射してパターン露光を行なった。

【0167】次に、図3(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜11に対して、ホットプレートを用いて130°Cの温度下で90秒間のポストブレー

【0168】次に、図3(d)に示すように、ポストペークされたレジスト膜11に対して、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行なった後、水洗して、レジスト膜11の未露光部からなるレジストパターン15を形成した。

【0169】得られたレジストパターン15は、10.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で80nmのラインアンドスペー

スの解像度を有していたと共に、パターン形状は矩形であって良好であった。

【0170】(実施例2)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例2について説明する。

【0171】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0172】

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
トリフェニルスルホニウム、ベンタフルオロベンゼンスルホネート【酸発生剤の合成例2の化合物】	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 g
フッ素含有ノノン系界面活性剤【市販品】	0.1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0173】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0174】得られたレジストパターンは、7.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で100nmのラインアンドスペーの解像度を有していたと共に、パターン形状としては表20
層部が少し丸みを帶びていた。

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム、2,5-ジクロロベンゼンスルホネート【酸発生剤の合成例3の化合物】	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 g
フッ素含有ノノン系界面活性剤【市販品】	0.1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0175】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を0.1 μm のメンブランフィルターで通過した後、シリコン基板20上にスピニコートし、その後、ホットプレートにより130°Cの温度下で90秒間のプリベークを行なって、図4(a)に示すように、0.2 μm の厚さを持つレジスト膜21を得た。

【0176】次に、図4(b)に示すように、極紫外線露光装置(NA:0.1)から射出された後、図示しないマスクにより反射してきた極紫外線(波長:13.5 nm帯)22を照射してパターン露光を行なった。

【0177】次に、図4(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜21に対して、ホットプレートを用いて130°Cの温度下で90秒間のポストペー

ク【0176】(実施例3)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例3について、図4(a)~(d)を参照しながら説明する。

【0177】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0177】

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム、2,5-ジクロロベンゼンスルホネート【酸発生剤の合成例3の化合物】	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 g
フッ素含有ノノン系界面活性剤【市販品】	0.1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0178】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を0.1 μm のメンブランフィルターで通過した後、シリコン基板20上にスピニコートし、その後、ホットプレートにより130°Cの温度下で90秒間のプリベー

ク【0177】(実施例3)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例3について、図4(d)に示すように、ポストペークされたレジスト膜21に対して、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行なった後、水洗して、レジスト膜21の未露光部からなるレジストパターン24を形成した。

【0179】得られたレジストパターン24は、8.5 mJ/cm^2 の感度で70nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状は矩形であって良好であった。

【0180】(実施例4)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例4について説明する。

【0181】

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム、3-トリフルオロメチルベ	0.3 g
ンゼンスルホネート【酸発生剤の合成例4の化合物】	0.01 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.1 g
フッ素含有ノノン系界面活性剤【市販品】	0.1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0182】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用

いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成し

た。

【0187】得られたレジストパターンは、 $1.3 \cdot 3 \mu C / cm^2$ の感度で $80 nm$ のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であった。

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例5の化合物]	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0191】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0192】得られたレジストパターンは、 $7.8 mJ / cm^2$ の感度で $70 nm$ のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であ

【0188】(実施例5)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例5について説明する。

【0189】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0190】

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例5の化合物]	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0193】(実施例6)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例6について説明する。

【0194】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0195】

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例6の化合物]	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0196】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0197】得られたレジストパターンは、 $5.0 \mu C / cm^2$ の感度で $90 nm$ のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状としては膜表層

部が少し丸みを帯びていた。

【0198】(実施例7)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例7について説明する。

【0199】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0200】

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
トリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例7の化合物]	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0201】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0202】得られたレジストパターンは、 $6.5 mJ / cm^2$ の感度で $80 nm$ のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であ

【0203】(実施例8)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例8について説明する。

【0204】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0205】

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ベンタフルオロベンゼンスルホネート	0.1 g
トリフェニルスルホニウム ベンタフルオロベンゼンスルホネート	0.2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g

フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0206】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0207】得られたレジストパターンは、5. 2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で80 nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形で

あった。

【0208】(実施例9)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例9について説明する。

【0209】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0210】

ボリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル) [ベースポリマーの合成例2の化合物]	6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ベンタフルオロベンゼンスルホネート	0. 1 g
トリフェニルスルホニウム ベンタフルオロベンゼンスルホネート	0. 2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0. 02 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	40. 0 g
プロビレングリコールモノメチルエーテル	20. 0 g

【0211】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0212】得られたレジストパターンは、7. 0 mJ/ cm^2 の感度で80 nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であ

った。

【0213】(実施例10)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例10について説明する。

【0214】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0215】

ボリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-アダマンチル) [ベースポリマーの合成例3の化合物]	6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ベンタフルオロベンゼンスルホネート	0. 1 g
トリフェニルスルホニウム ベンタフルオロベンゼンスルホネート	0. 2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0. 02 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	40. 0 g
プロビレングリコールモノメチルエーテル	20. 0 g

【0216】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0217】得られたレジストパターンは、9. 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で80 nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形で

あった。

【0218】(実施例11)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例11について説明する。

【0219】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0220】

ボリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) [ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート「酸発生剤の合成例8の化合物」]	6. 0 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0221】得られたレジストパターンは、10. 8 mJ/ cm^2 の感度で80 nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形で

あった。

【0222】(実施例12)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例11について説明する。

【0223】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0224】

ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート.....	0. 15 g
トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート	0. 15 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0. 01 g
フッ素含有ノイオン系界面活性剤〔市販品〕	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60. 0 g

【0225】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いた。

いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0226】得られたレジストパターンは、11. 3 μ C/ cm^2 の感度で70 nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形

ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート.....	0. 15 g
トリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート	0. 15 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0. 01 g
フッ素含有ノイオン系界面活性剤〔市販品〕	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60. 0 g

【0230】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いた。

いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0231】得られたレジストパターンは、7. 7 mJ/ cm^2 の感度で70 nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であ

ポリ(p-ヒドロキシステレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート.....	0. 1 g
トリフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼンスルホネート.....	0. 2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0. 01 g
フッ素含有ノイオン系界面活性剤〔市販品〕	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60. 0 g

【0235】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いた。

いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0236】得られたレジストパターンは、8. 8 μ C/ cm^2 の感度で70 nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であった。

【0237】以下、本発明を評価するため行った比較例について説明する。尚、各比較例に用いる酸発生剤

ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート	0. 3 g

は、酸発生剤の合成例1と同様の方法により得られたものである。

【0238】【比較例1】以下、比較例1に係るパターン形成方法について、図5(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0239】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0240】

ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕.....	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60. 0 g

次に、前記の化学增幅型レジスト材料を0. 1 μmのメンブランフィルターで濾過した後、シリコン基板1上にスピンドルコートし、その後、ホットプレートにより130℃の温度下で90秒間のプリベークを行なって、図5(a)に示すように、0. 2 μmの厚さを持つレジスト膜2を得た。

【0241】次に、図5(b)に示すように、レジスト膜2に対して、EBプロジェクション露光装置(加速電圧100 keV)より射出された電子線3をマスク4を介して照射してパターン露光を行なった。

【0242】次に、図5(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜2に対して、ホットプレートを用いて110℃の温度下で90秒間のポストベーク5を行なった。

【0243】次に、図6(d)に示すように、ポストベー

クされたレジスト膜2に対して、2. 38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行なった後、水洗して、レジスト膜2の未露光部からなるレジストパターン6を形成した。

【0244】得られたレジストパターン6は、4. 5 μC/cm²の感度で140 nmのラインアンドスペースの解像度に留まると共に、パターン形状も膜減りして膜表面の丸みが大きくて不良であった。

【0245】【比較例2】以下、比較例2に係るパターン形成方法について図6(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0246】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0247】

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕.....	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60. 0 g

【0248】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を0. 1 μmのメンブランフィルターで濾過した後、シリコン基板1上にスピンドルコートし、その後、ホットプレートにより130℃の温度下で90秒間のプリベークを行なって、図6(a)に示すように、0. 2 μmの厚さを持つレジスト膜2を得た。

【0249】次に、図6(b)に示すように、極紫外線露光装置(NA: 0. 1)から射出された後、図示しないマスクにより反射されてきた極紫外線(波長: 13. 5 nm帯)7を照射してパターン露光を行なった。

【0250】次に、図6(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜2に対して、ホットプレートを用いて110℃の温度下で90秒間のポストベーク5を行なった。

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕.....	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60. 0 g

【0256】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0257】得られたレジストパターンは、6. 1 μC/cm²の感度で150 nmのラインアンドスペースの

【0251】次に、図6(d)に示すように、ポストベークされたレジスト膜2に対して、2. 38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行なった後、水洗して、レジスト膜2の未露光部からなるレジストパターン8を形成した。

【0252】得られたレジストパターン8は、1. 6. 7 mJ/cm²の感度で150 nmのラインアンドスペースの解像度に留まると共に、パターン形状も膜減りし且つテーパ形状で不良であった。

【0253】【比較例3】以下、比較例3に係るパターン形成方法について説明する。

【0254】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0255】

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕.....	0. 1 g
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60. 0 g

解像度に留まると共に、パターン形状も幅引きが強くて不良であった。

【0258】【比較例4】以下、比較例3に係るパターン形成方法について説明する。

【0259】まず、次の組成を有する化学增幅型レジ

ト材料を準備した。

【0260】	
ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)
.....	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート
.....	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート

次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0261】得られたレジストパターンは、1.7. 8m J/cm² の感度で 140 nm のラインアンドスペースを解像できなかったと共に、パターン形状もテーパー形状で不良であった。

【0262】【比較例5】以下、比較例5に係るパターン形成方法について説明する。	
ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)
.....	6.0 g
トリフェニルスルホニウム バーフルオロブタンスルホネート
.....	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0265】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0266】得られたレジストパターンは、8. 1 μC / cm² の感度で 110 nm のラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部の丸

【0267】【比較例6】以下、比較例6に係るパターン形成方法について説明する。	
ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)
.....	6.0 g
トリフェニルスルホニウム バーフルオロオクタンスルホネート
.....	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0270】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0271】得られたレジストパターンは、9. 2 mJ / cm² の感度で 120 nm のラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部の丸

【0272】【比較例7】以下、比較例7に係るパターン形成方法について説明する。	
ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)
.....	6.0 g
ジフェニル-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム バーフルオロオクタンスルホネート
.....	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0275】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0276】得られたレジストパターンは、1.7. 1 μC / cm² の感度で 120 nm のラインアンドスペース

【0263】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0264】

【0265】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0266】得られたレジストパターンは、1.7. 8m J/cm² の感度で 140 nm のラインアンドスペースを解像できなかったと共に、パターン形状もテーパー形状で不良であった。

【0267】【比較例6】以下、比較例6に係るパターン形成方法について説明する。

【0268】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0269】

【0270】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0271】得られたレジストパターンは、9. 2 mJ / cm² の感度で 120 nm のラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部の丸

【0272】【比較例7】以下、比較例7に係るパターン形成方法について説明する。

【0273】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0274】

【0275】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0276】得られたレジストパターンは、1.7. 1 μC / cm² の感度で 120 nm のラインアンドスペース

の解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部が張っており不良であった。

【0277】【比較例8】以下、比較例8に係るパターン形成方法について説明する。

【0278】まず、次の組成を有する化学增幅型レジ

ト材料を準備した。

【0279】	
ボリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)
.....	6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム4-クロロベンゼンスルホ
ネート	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0280】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0281】得られたレジストパターンは、1.2. 3mJ/cm² の感度で140nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表面層部

丸みが大きくて不良であった。	
【0282】【比較例9】以下、比較例9に係るバターン形成方法について説明する。	
【0283】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。	
【0284】	
ボリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	
.....	6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベ
ンゼンスルホネート	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0285】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0286】得られたレジストパターンは、1.5. 9μC/cm² の感度で110nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表面層部

丸くて不良であった。	
【0287】【比較例10】以下、比較例10に係るバターン形成方法について説明する。	
【0288】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。	
【0289】	
ボリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	
.....	6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベ
ンゼンスルホネート	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0290】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0291】得られたレジストパターンは、1.3. 7mJ/cm² の感度で110nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表面層部が

丸くて不良であった。	
【0292】【比較例11】以下、比較例11に係るバターン形成方法について説明する。	
【0293】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。	
【0294】	
ボリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	
.....	6. 0 g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム、パーカルオロオクタンスルホネ
ト	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0295】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0296】得られたレジストパターンは、1.7. 5μC/cm² の感度で120nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表面層部が

丸くて不良であった。

【0297】〔比較例12〕以下、比較例12に係るパターン形成方法について説明する。

ボリ(p-ヒドロキシチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)	【0298】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。
〔構成比率=67/33; Mw=20,500; Mw/Mn=1.10〕 6. 0 g	【0299】
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム、ベンタフルオロベンゼン	
スルホネート 0. 3 g	
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 01 g	
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕 0. 1 g	
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60. 0 g	

【0300】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0301】得られたレジストパターンは、7. 3 mJ / cm² の感度で 110 nm のラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状は膜表面部がや

ボリ(p-ヒドロキシチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [構成比率=65/35; Mw=20,300; Mw/Mn=1.10] 6. 0 g	【0302】〔比較例13〕以下、比較例13に係るパターン形成方法について説明する。
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム、ベンタフルオロベンゼン	
スルホネート 0. 3 g	
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 01 g	
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕 0. 1 g	
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60. 0 g	

【0305】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0306】得られたレジストパターンは、7. 7 μC / cm² の感度で 120 nm のラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表面部がや

ボリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [構成比率=24/66/10; Mw=20,500; Mw/Mn=1.10] 6. 0 g	【0307】〔比較例14〕以下、比較例14に係るパターン形成方法について説明する。
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム、ベンタフルオロベンゼン	
スルホネート 0. 3 g	
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 01 g	
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕 0. 1 g	
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60. 0 g	

【0310】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0311】得られたレジストパターンは、8. 2 mJ / cm² の感度で 110 nm のラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状はほぼ矩形状で

ボリ(p-ヒドロキシチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) 6. 0 g	【0312】〔比較例15〕以下、比較例15に係るパターン形成方法について説明する。
ジ(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム バーブルオロブタンスルホネート 0. 3 g	
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 01 g	
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕 0. 1 g	
プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60. 0 g	

次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1 50 と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0315】得られたレジストパターンは、9.1 μC/cm²の感度で120 nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表面部が丸くて不良であった。

【0316】〔比較例16〕以下、比較例15に係るバ

ボリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)…6.0 g
N-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイ
ミド……………0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン……………0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕……………0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート……………60.0 g

【0319】次に、前記の化学増幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0320】得られたレジストパターンは、9.6 mJ/cm²の感度で130 nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状は膜表面部が丸く且つパターン側壁荒れも大きくて不良であった。

【0321】以上の結果を検証すると次のようと言える。まず、比較例1～比較例3、比較例5～6及び比較例12～16は、実施例1～14に比して、同等の高感度であったが、形状不良又は側壁荒れのために解像性能がかなり劣った。比較例2、比較例4及び比較例7～11は、感度、解像性及びパターン形状のいずれにおいても各実施例よりも劣っている。

【0322】従って、本発明のパターン形成方法によると、従来例に比べて高感度で且つ高解像性が得られることが確認された。

【0323】また、実施例1～7及び実施例11と、実施例8～10及び実施例12～16とを比較することにより、酸発生剤として、一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを混合して用いる方が、一般式(1)で表わされる化合物を単独で使用する場合に比べて、高感度及び高解像性の点でより優れていることが実証された。

【0324】

【発明の効果】本発明に係るパターン形成方法によると、酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されているため、酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなるので、レジスト膜の未露光部における露光部と接する領域において、ベースポリマーはアルカリ性現像液に溶解し難くなる。従って、レジスト膜における未露光部の溶解性と露光部の溶解性とのコントラストが大

きくなるので、レジスト膜の解像性が向上する。

【0317】まず、次の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備した。

【0318】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態及び従来例におけるレジスト膜の膜厚とラインアンドスペースの解像性との関係を示す図である。

【図2】本発明の一実施形態及び従来例におけるポストペークの温度とラインアンドスペースとの関係を示す図である。

【図3】(a)～(d)は、本発明の一実施形態を具体化する実施例1に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】(a)～(d)は、本発明の一実施形態を具体化する実施例3に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

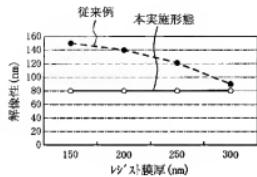
【図5】(a)～(d)は、本発明を評価するために行なった比較例1に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図6】(a)～(d)は、本発明を評価するために行なった比較例2に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

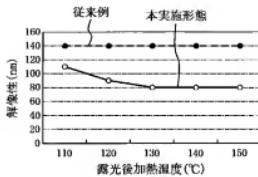
【符号の説明】

- 10 シリコン基板
- 11 レジスト膜
- 12 電子線
- 13 マスク
- 14 ポストペーク
- 15 レジストパターン
- 20 シリコン基板
- 21 レジスト膜
- 22 極紫外線
- 23 ポストペーク
- 24 レジストパターン

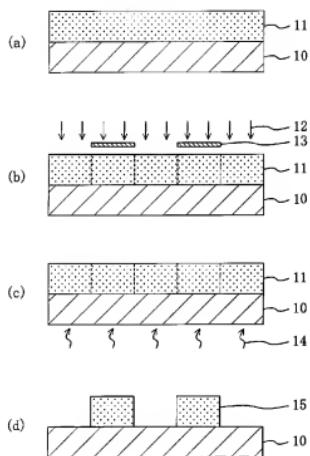
【図1】



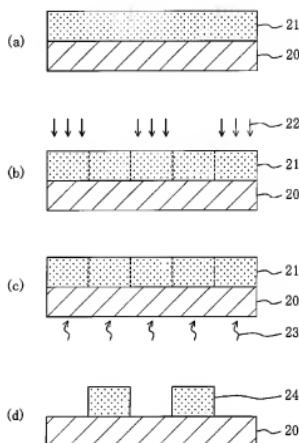
【図2】



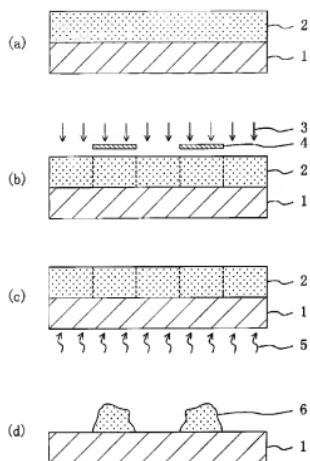
【図3】



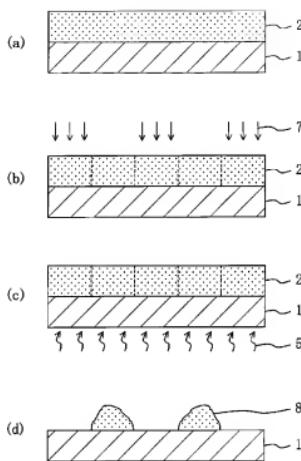
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03
BE07 BE10 BG00 BJ00 CA48
CB14 CB17 CB41 CB55 CB56
FA12 FA17
2H096 AA25 BA11 EA05 FA01